

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月31日

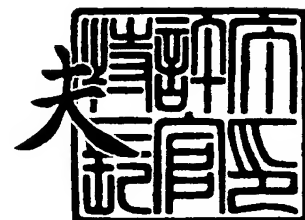
出願番号
Application Number: 特願2003-093393
[ST. 10/C]: [JP 2003-093393]

出願人
Applicant(s): 東セロ株式会社

2004年 3月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3020456

【書類名】 特許願

【整理番号】 N03090

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/00

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県猿島郡総和町北利根 9 番地 東セロ株式会社内

 【氏名】 中村 修

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県猿島郡総和町北利根 9 番地 東セロ株式会社内

 【氏名】 戸田 欽一

【特許出願人】

 【識別番号】 000220099

 【氏名又は名称】 東セロ株式会社

 【代表者】 内藤 兵衛

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 041405

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】 ガスバリア性積層フィルム****【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

フィルム基材の少なくとも片面に、エチレン含有量が 1～19 モル%のエチレン・ビニルアルコール共重合体（A）と（メタ）アクリル酸系重合体（B）との組成物（C）からなるガスバリア層が形成されてなることを特徴とするガスバリア性積層フィルム。

【請求項 2】

フィルム基材が二軸延伸フィルムである請求項 1 記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項 3】

二軸延伸フィルムが二軸延伸ポリエステルフィルムである請求項 2 記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項 4】

二軸延伸フィルムが二軸延伸ポリプロピレンフィルムである請求項 2 記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項 5】

組成物（C）が、エチレン・ビニルアルコール共重合体（A）95～10 重量%と（メタ）アクリル酸系重合体（B）5～90 重量%との組成物である請求項 1 記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項 6】

組成物（C）が架橋されてなる請求項 1 又は 5 記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項 7】

（メタ）アクリル酸系重合体が、部分中和物である請求項 1 又は 5 記載のガスバリア性積層フィルム。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明性を有し、酸素、水蒸気等のガスバリア性、特に高湿度下でのガスバリア性に優れた包装材料に好適なガスバリア性積層フィルムに関する。

【0002】**【従来の技術】**

近年、酸素あるいは水蒸気等に対するバリア性材料として、フィルム基材に酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の無機酸化物を、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレATING法、化学気相成長法等で形成してなる透明ガスバリア性フィルムが注目されている。そして、かかる透明ガスバリア性フィルムは、一般には透明性、剛性に優れる二軸延伸ポリエステルフィルムからなる基材面に無機酸化物を蒸着したフィルムであるので、そのままでは蒸着層が使用時の摩擦等に弱く、包装用フィルムとして使用する場合、後加工の印刷やラミネート時、又内容物の充填時に、擦れや伸びにより無機酸化物にクラックが入りガスバリア性が低下することがある。

一方、ガスバリア性を有するポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体を二軸延伸フィルム基材に積層する方法（例えば、特許文献1）、あるいはポリビニルアルコールとポリ（メタ）アクリル酸との組成物を二軸延伸フィルム基材に被覆する方法（例えば、特許文献2）が提案されている。しかしながら、ポリビニルアルコールを積層してなるガスバリア性フィルムは、高湿度下での酸素バリア性が低下し、ポリビニルアルコールとポリ（メタ）アクリル酸との組成物は、架橋した際に黄変等により透明性が低下する場合がある。

【0003】**【特許文献1】**

特開昭60-157830号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】

特許第3203287号公報（請求項1）

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

そこで、本発明は、熱処理によるコート剤の架橋を行っても黄変等による透明

性の低下が少なく、高湿度下でのガスバリア性に優れたガスバリア性積層フィルムを開発することを目的とした。

【0005】

【発明を解決するための手段】

【発明の概要】

本発明は、フィルム基材の少なくとも片面に、エチレン含有量が1～19モル％のエチレン・ビニルアルコール共重合体（A）と（メタ）アクリル酸系重合体（B）との組成物（C）からなるガスバリア層が形成されてなることを特徴とするガスバリア性積層フィルムに関する。

【0006】

【発明の具体的説明】

フィルム基材

本発明に係るフィルム基材は、熱可塑性樹脂からなるフィルムであり、好ましくは二軸延伸してなるフィルムである。かかる熱可塑性樹脂としては、種々公知の熱可塑性樹脂、例えば、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリブテン等）、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等）、ポリアミド（ナイロン-6、ナイロン-66、ポリメタキシレンアジパミド等）、あるいはこれらの混合物等を例示することができる。これらのうちでは、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド等が延伸性、透明性、剛性が良好なフィルムが得られるので好ましい。

本発明に係るフィルム基材は、これら熱可塑性樹脂を用いて種々公知の方法で成形して得られるフィルムであり、又、二軸延伸フィルム基材はこれら熱可塑性樹脂を用いて種々公知の方法で二軸延伸して得られるフィルム基材である。具体的には二軸延伸ポリエステルフィルム、二軸延伸ポリプロピレンフィルム、二軸延伸ポリアミドフィルムが挙げられ、中でも二軸延伸ポリエステルフィルム及び二軸延伸ポリプロピレンフィルムが耐酸性、剛性、透明性等に優れているのでよい。

なお、本発明におけるフィルム基材には、本発明の効果を損なわない範囲で紫

外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、界面活性剤、顔料、蛍光増白剤等、さらにシリカ、炭酸カルシウム、酸化チタン等の無機粒子、アクリル、スチレン等を構成成分とする有機粒子を必要に応じて適宜含有してもよい。

【0007】

エチレン・ビニルアルコール共重合体 (A)

本発明に係わるエチレン・ビニルアルコール共重合体 (A) は、エチレン含有量が1～19モル%、好ましくは3～15モル%のエチレンとビニルアルコールとの共重合体であって、好ましくは重合度が100～2500、さらに好ましくは300～1500の範囲にある。又、エチレン・ビニルアルコール共重合体は、通常、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体を鹸化することにより得られる。したがって、本発明に係わるエチレン・ビニルアルコール共重合体 (A) は、好ましくは鹸化度が85～99.9モル%、さらに好ましくは92～99.9モル%の範囲にある。

エチレン含有量が1モル%未満の共重合体あるいはビニルアルコール単独重合体は、後述の(メタ)アクリル酸系重合体 (B) との組成物をフィルム基材に塗布した後、加熱・架橋を行うと膜が黄色あるいは褐色に変化する虞がある。又、エチレン含有量が19モル%を越える共重合体は、後述の(メタ)アクリル酸系重合体 (B) との組成物をフィルム基材に塗布する場合に、当該組成物の水への溶解が困難となる虞があり、又、組成物を塗布後、乾燥する際に白化する虞がある。又、重合度が100以下のエチレン・ビニルアルコール共重合体は十分なガスバリア性が得られない虞があり、2500を越えるエチレン・ビニルアルコール共重合体は、(メタ)アクリル酸系重合体 (B) との組成物をフィルム基材に塗布する場合に、コート液の粘度が高くコーティング時に支障をきたす虞がある。

又、鹸化度が85モル%よりも小さいエチレン・ビニルアルコール共重合体は、十分なガスバリア性を得ることができない虞がある。

【0008】

(メタ)アクリル酸系重合体 (B)

本発明に係わる(メタ)アクリル酸系重合体 (B) は、アクリル酸、メタアク

リル酸の単独重合体、あるいは共重合体、若しくはかかる（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチルなどのアクリル酸エステル類、酢酸ビニルなどのビニルエステル類、エチレンなどのオレフィン類との共重合体である。かかる（メタ）アクリル酸系重合体（B）は、通常、重合度が30～3000、好ましくは300～2000の範囲にある。重合度が30未満の場合は、十分なガスバリア性が得られない虞があり、3000を越える場合はエチレン・ビニルアルコール共重合体（A）との組成物をフィルム基材に塗布する場合に、コート液の粘度が高く、コーティング時に支障をきたす虞がある。

本発明に係わる（メタ）アクリル酸系重合体（B）として、その部分中和物、好ましくは20%以下、より好ましくは1～20%、とくに好ましくは3～15%の範囲の重合体を用いると、得られるガスバリア性積層フィルムのガスバリア性が更に優れたものが得られるとともに、透明性にも優れるので好ましい。

かかる部分中和物は、前記のごときポリ（メタ）アクリル酸のカルボキシル基をアルカリで部分的に中和する（即ち、カルボン酸塩とする）ことにより得ることができる。アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、アンモニア（アンモニア水を含む）などが挙げられる。部分中和物は、通常、（メタ）アクリル酸系重合体の水溶液にアルカリを添加することにより調製する。ポリ（メタ）アクリル酸とアルカリの量比を調節することにより、所望の中和度とすることができる。

【0009】

組成物（C）

本発明に係わるフィルム基材の少なくとも片面に形成してなる前記エチレン・ビニルアルコール共重合体（A）と（メタ）アクリル酸系重合体（B）との組成物（C）は、好ましくはエチレン・ビニルアルコール共重合体（A）が95～10重量%、より好ましくは50～10重量%と（メタ）アクリル酸系重合体（B）が5～90重量%、より好ましくは50～90重量%からなる。エチレン・ビニルアルコール共重合体（A）の量が95～10重量%の範囲外の組成物は、何れもフィルム基材に被覆しても十分なガスバリア性を得ることができない虞がある。

本発明に係わる組成物 (C) は、フィルム基材の少なくとも片面に形成するためには、溶液あるいは分散体が好ましく、溶媒あるいは分散媒体としては、コスト、作業環境面から水及び水／アルコール混合系が好ましい。それら溶液（分散体）の（固形分）濃度は通常 1～40% 重量であり、好ましくは 5～20% 重量である。溶液（分散体）の（固形分）濃度が 1% 重量未満では、一定の厚さを得るために厚塗りが必要となり生産性が低下する虞があり、また濡れ性も低下する虞がある。一方 40% 重量を越えたものは、粘度が高く塗布ムラが生じる虞がある。

また、かかる組成物 (C) には必要に応じて滑剤、スリップ剤、アンチ・ブロッキング剤、帯電防止剤、防曇剤、顔料、染料、無機また有機の充填剤等の各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加してもよい。

【0010】

ガスバリア性積層フィルム

本発明のガスバリア性積層フィルムは、フィルム基材の少なくとも片面にエチレン・ビニルアルコール共重合体 (A) と (メタ) アクリル酸系重合体 (B) との組成物 (C) からなるガスバリア層が形成されてなる。

本発明のガスバリア性積層フィルムの厚さは用途の応じて種々決定され得るが、通常は、フィルム基材の厚さが 5～50 μm 、より好ましくは 9～30 μm 、組成物 (C) 層の厚さが 0.1～5 μm 、より好ましくは 0.5～2 μm 、ガスバリア性積層フィルムの全体の厚さが 20～750 μm 、より好ましくは 28～430 μm の範囲にある。

本発明のガスバリア性積層フィルムは、種々公知の方法で製造し得る。例えば、フィルム基材の少なくとも片面に、エアナイフコーター、ダイレクトグラビアコーター、グラビアオフセット、アークグラビアコーター、グラビアリバースおよびジェットノズル方式等のグラビアコーター、トップフィードリバースコーター、ボトムフィードリバースコーターおよびノズルフィードリバースコーター等のリバースロールコーター、5本ロールコーター、リップコーター、バーコーター、バリリバースコーター、ダイコーター等種々公知の塗工機を用いて、組成物 (C) の溶液（分散体）中の（固形分）の量で 0.1～5 g/m^2 、好ましく

は $0.5 \sim 2 \text{ g/m}^2$ となるよう塗布した後、 $50 \sim 140^\circ\text{C}$ の温度で乾燥することにより得られる。分散体を塗布する面との密着性を改良するために予めコロナ処理等を行っていてもよい。

又、かかる組成物 (C) 層は、熱処理を行うことにより組成物 (C) 層の耐水性を向上させることができる。熱処理の条件は、基材フィルムに悪影響のない範囲で高いことが好ましく、処理時間は変色や分解の生じない範囲で長い方が好ましい。例えば、基材が二軸延伸ポリエステルフィルムの場合、温度は $180 \sim 230^\circ\text{C}$ が好ましく、時間は数十秒から数十分が好ましい。

又、熱処理の際、エチレン・ビニルアルコール共重合体 (A) と (メタ) アクリル酸系重合体 (B) との架橋 (エステル化反応) を促進するために、種々公知のエステル化触媒を組成物 (C) 層の表面にコートあるいは組成物 (C) に添加してもよい。

【0011】

本発明のガスバリア性積層フィルムは、積層フィルムの組成物 (C) 層面あるいは他の片面に、熱融着層を積層することにより、ヒートシール可能な包装用フィルムとして好適な積層フィルムともなる。かかる熱融着層としては、通常熱融着層として公知のエチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチル・ペンテン-1、オクテン-1 等の α -オレフィンの単独若しくは共重合体、高圧法低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン (所謂 LLDPE)、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリプロピレンランダム共重合体、ポリブテン、ポリ 4-メチル・ペンテン-1、低結晶性あるいは非晶性のエチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・ブテン-1 ランダム共重合体、プロピレン・ブテン-1 ランダム共重合体等のポリオレフィンを単独若しくは 2 種以上の組成物、エチレン・酢酸ビニル共重合体 (EVA)、エチレン・(メタ) アクリル酸共重合体あるいはその金属塩、あるいは EVA とポリオレフィンとの組成物等から得られる層である。

中でも、高圧法低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン (所謂 LLDPE)、高密度ポリエチレン等のエチレン系重合体から得られる熱融着層が低温ヒートシール性、ヒートシール強度に優れるので好ましい。

【0012】

【発明の効果】

本発明のガスバリア性積層フィルムのエチレン・ビニルアルコール共重合体（A）と（メタ）アクリル酸系重合体（B）との組成物（C）からなるガスバリア層が形成された積層フィルムは、従来のビニルアルコール系重合体と（メタ）アクリル酸系重合体との組成物からなるガスバリア層が形成された積層フィルムと異なり、架橋による透明性の低下の虞もなく、透明性に優れ、且つ高湿度下での酸素等のガスバリア性、耐屈曲性に優れるという特徴を有している。

本発明のガスバリア性積層フィルムは、かかる特徴を活かして、包装材料、特に高いガスバリア性が要求される内容物、耐水性又耐熱水性が要求される水物、ボイル、レトルト等の食品包装材料を始め、医療用途、工業用途等さまざまな包装材料としても好適に使用し得る。

【0013】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何等限定されるものではない。

【0014】

実施例 1

エチレンビニルアルコール共重合体（重合度：500、鹼化度：98.5モル％、エチレン含有量：8モル％）を熱水中で溶解し、5％水溶液Aを得た。また、ポリアクリル酸（和光純薬工業社製、重合度：2080、25％水溶液）を水酸化ナトリウムで10％の中和を行い水で希釈して5％水溶液Bを得た。その後、AとBを表1に記載の各比率で混合しコート液を作成した。

このコート液を、厚さ12 μ mの二軸延伸ポリエーテルフィルム（商品名「エンブレットPET12」ユニチカ社製）のコロナ処理面に、メイヤーバーでコートし、熱風乾燥器で乾燥して厚さ1.5 μ mのガスバリア層を形成した。その後、このフィルムを厚紙に固定し、200℃のオーブン中で15分間熱処理を行いガスバリア性積層フィルムを得た。

得られたガスバリア性積層フィルムの性能を以下の方法で評価した。

(1) 酸素透過度

酸素透過度測定器（M O C O N 社製 O X - T R A N 2 / 2 0）を使用し、2 0℃、R H 8 0 %、コンディショニング 6 時間の条件で測定した。単位は、 $\text{m l} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{M P a}$ である。

(2) 透明性

分光光度計（日本分光工業社製 U b e s t - 3 5 型）を使用し、波長 5 0 0 n m 及び 4 0 0 n m の光線透過率（%）を測定した。数値が大きい程、透明性が良いことを示す。

結果を表 1 に示す。

【0 0 1 5】

【表 1】

液の配合比率 A : B	酸素透過度	光線透過率	
		500nm	400nm
15 : 85	4.4	86	83
20 : 80	3.8	84	82
25 : 75	4.1	84	78
30 : 70	4.6	84	77
35 : 65	5.7	84	78

【0 0 1 6】

比較例 1

実施例 1 のエチレン・ビニルアルコールの代わりにポリビニルアルコール（商品名「P V A 1 0 5 M C」クラレ社製、重合度 5 0 0、鹸化度 9 8 . 5 モル%）を熱水中で溶解し、5 % 水溶液 D を得た。水溶液 B は実施例 1 と同じとし、D と B を 3 5 : 6 5 の比率で混合し、コート液を得た。次いで、実施例 1 と同様にしてガスバリア性積層フィルムを得た。

得られたガスバリア性積層フィルムを上記測定方法で測定した結果、酸素透過度は、 $4 . 8 \text{ m l} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{M P a}$ であり、光線透過率は、7 8 % 及び 7 0 % であった。

【0 0 1 7】

比較例 2

比較例 1 と同じ水溶液 D 及び B を使用し、D と B を 2 0 : 8 0 の比率で混合し

、コート液を得た。次いで、実施例 1 と同様にしてガスバリア性積層フィルムを得た。

得られたガスバリア性積層フィルムを上記測定方法で測定した結果、酸素透過度は、 $4.1 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ であり、光線透過率は、81%及び77%であった。

【0018】

表 1 及び比較例 1 ～ 2 の結果から、エチレン・ビニルアルコール共重合体（A）と（メタ）アクリル酸系重合体（B）との組成物（C）を積層したガスバリア性積層フィルム（実施例 1）は、ポリビニルアルコールと（メタ）アクリル酸系重合体（B）との組成物を積層したガスバリア性積層フィルム（比較例 1 ～ 2）に比べ、同程度の酸素透過度を有するにも拘らず、光線透過率が優れる、即ち透明性が良好であることが分る。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 熱処理によるコート剤の架橋を行っても黄変等による透明性の低下少なく、高水分下でのガスバリア性に優れたガスバリア性積層フィルムを開発することを目的とする。

【解決手段】 フィルム基材の少なくとも片面に、エチレン含有量が1～19モル%のエチレン・ビニルアルコール共重合体（A）と（メタ）アクリル酸系重合体（B）との組成物（C）、好ましくはエチレン・ビニルアルコール共重合体（A）95～10重量%と（メタ）アクリル酸系重合体（B）5～90重量%との組成物（C）からなるガスバリア層が形成されてなることを特徴とするガスバリア性積層フィルムに関する。

【選択図】 なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 9 3 3 9 3
受付番号	5 0 3 0 0 5 2 4 4 3 5
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月31日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 9 3 3 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 0 0 9 9]

1. 変更年月日	1 9 9 8 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都中央区京橋一丁目 3 番 3 号
氏 名	東セロ株式会社